



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09216314 A**(43) Date of publication of application: **19 . 08 . 97**

(51) Int. Cl.

**B32B 25/08
B32B 27/32**(21) Application number: **08045625**(22) Date of filing: **08 . 02 . 96**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD**(72) Inventor: **KAWADA TAKASHI
SHIMADA SATORU****(54) COMPOSITE OF RUBBER AND RESIN****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To make adhesion of a vulcanized rubber to a resin composition excellent by a method wherein a specific vulcanized rubber composition and a specific resin composition are bonded to or laminated on each other.

SOLUTION: In a rubber composition, a 1-30 pts.wt. of at least one kind selected from among a compound and/or polymer group containing at least one kind selected from the group consisting of a group having an alkoxyisilane, a hydroxyl group, an amino group, and an epoxy group is mixed in 100 pts.wt. ethylene/ α -olefin/non-conjugated

diene copolymer. The rubber composition is put into, for example, a mold, and foamed and vulcanized by a high temperature, or after molding in an optional shape with an extruder, it is foamed and vulcanized by heating in a vulcanizing tank. A resin composition is obtained by mixing 0.5-30 pts.wt. of a compound and/or a polymer containing a group having an alkoxyisilane in 100 pts.wt. of a thermoplastic polyolefin resin. A composite of rubber and resin is obtained wherein the resin composition is molded by a method of pressing or the like, and bonded to or laminated on the vulcanized rubber composition.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216314

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/08 27/32			B 3 2 B 25/08 27/32	C

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平8-45625

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月8日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 川田 隆

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 嶋田 哲

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 ゴムと樹脂との複合体

(57) 【要約】

【課題】 加硫ゴムと樹脂組成物との接着性に優れたゴムと樹脂との複合体を提供する。

【解決手段】 ゴムと樹脂との複合体は、(A) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体の組成物の加硫物と (B) 熱可塑性ポリオレフィンの組成物とからなり、(I) (A) 成分に①アルコキシシランを有する基、水酸基、アミノ基あるいはエポキシ基を含有する成分と②アルコキシシランを有する基を含有する成分との何れか一方の成分を配合し、かつ (B) 成分に前記他方の成分を配合するか、あるいは (II) (A) 成分に③アミノ基を含有する成分と④カルボキシル基あるいはジカルボン酸無水物基を含有する成分との何れか一方の成分を配合し、かつ (B) 成分に前記他方の成分を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A-1) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アルコキシシランを有する基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含有する化合物および/または重合体の群から選ばれる少なくとも1種1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-1) アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部配合した樹脂組成物との複合体。

【請求項2】 (A-2) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、

(B-2) 水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含有する化合物および/または重合体の群から選ばれる少なくとも1種を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部配合した樹脂組成物との複合体。

【請求項3】 (A-3) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アミノ基を含有する化合物および/または重合体を0.1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-3) カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部を配合した樹脂組成物との複合体。

【請求項4】 (A-4) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体を1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-4) アミノ基を含有する化合物および/または重合体を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部配合した樹脂組成物との複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定官能基を有する加硫ゴムと特定官能基を有する熱可塑性ポリオレフィン樹脂組成物との複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体は、耐熱性、耐オゾン性、耐候性等に優れ、ジエン系加硫ゴムと同様のエラストマー性を有するとともに、熱可塑性樹脂とほぼ同等の成形性を有することを利用して、エラストマー性が要求される成形物として広く利用されている。例えばガラスランチャネル等の加硫ゴム製品の製造に当たっては、従来、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体の組成物を押出し成

形することにより直線部分を成形し、加硫槽にて加硫を行ったのち、コーナー部分に未加硫ゴムを加硫接着して接合する方法が一般的であったが、近年、コストダウンおよび製品のリサイクル化を目的として、コーナー部分を樹脂化することが試みられている。しかし、コーナー部分を樹脂化する場合、従来のゴム組成物と樹脂組成物との組み合わせでは、加硫ゴムと樹脂組成物との接着性が不十分で、界面剥離を生じやすく、実用上満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、加硫ゴムと樹脂組成物との接着性に優れたゴム/樹脂複合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、第一に、(A-1) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アルコキシシランを有する基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含有する化合物および/または重合体の群から選ばれる少なくとも1種1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-1) アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部配合した樹脂組成物との複合体(以下、「第1発明」という。)、からなる。

【0005】本発明の要旨は、第二に、(A-2) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-2) 水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含有する化合物および/または重合体の群から選ばれる少なくとも1種を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部配合した樹脂組成物との複合体(以下、「第2発明」という。)、からなる。

【0006】本発明の要旨は、第三に、(A-3) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、アミノ基を含有する化合物および/または重合体を0.1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-3) カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体を熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5~30重量部を配合した樹脂組成物との複合体(以下、「第3発明」という。)、からなる。

【0007】本発明の要旨は、第四に、(A-4) エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体100重量部に対し、カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体を1~30重量部を配合したゴム組成物の加硫物と、(B-4) アミノ基を含有する化合物および/または重合体を

10

20

30

40

50

熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.5〜30重量部配合した樹脂組成物との複合体（以下、「第4発明」という。）、からなる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

第1発明

第1発明の(A-1)成分は、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体（以下、「EPDM(1)」という。）100重量部に対し、アルコキシシランを有する基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物および/または重合体の群から選ばれる少なくとも1種（以下、これらをまとめて「官能性成分(1)」という。）1〜30重量部を配合したゴム組成物（以下、「ゴム組成物(1)」という。）の加硫物からなる。EPDM

(1)において、 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等が挙げられ、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1である。これらの α -オレフィンは、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、非共役ジエンとしては、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンが挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンである。これらの非共役ジエンは、単独または2種以上を混合して使用することができる。EPDM(1)のエチレン/ α -オレフィンモル比は、好ましくは50/50〜80/20、さらに好ましくは55/45〜75/25である。ここで、エチレン/ α -オレフィンモル比が50/50より小さいと、加硫ゴムの物性が低下する場合があります、80/20以上では、耐寒性が低下する場合があります。EPDM

(1)の非共役ジエン含量は、ヨウ素価として、好ましくは10〜30、さらに好ましくは20〜30である。ここで、ヨウ素価が10未満では、加硫速度が遅くなり加硫・発泡のバランスが不十分となるおそれがあり、30を超えると、加硫ゴムの伸びや引裂き強度が低下する場合があります。EPDM(1)のムーニー粘度(ML1+4, 100℃)は、好ましくは50〜150、さらに好ましくは80〜120である。ここで、ムーニー粘度が50未満では、機械的強度が低下したり、圧縮永久歪が損なわれたりする傾向があり、150を超えると、ゴム組成物のムーニー粘度が高くなりすぎ、押出し成形時の生産性が低下する傾向がある。さらに、EPDM(1)には、少割合の他のゴム、例えば天然ゴム、スチレン/ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム等のジエン系ゴム；塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、クロプレンゴム等の塩素化ゴム；上記ジエン系ゴムの水素化ポリマー等か

ら選ばれる1種以上をブレンドすることもできる。

【0009】また、官能性成分(1)のうち、アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体（以下、これらをまとめて「シラン官能性成分(1-a)」という。）としては、例えばシランカップリング剤、アルコキシシラン変性ポリマー等が挙げられる。前記シラン系カップリング剤の具体例としては、例えば γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラサルファイド等が挙げられる。前記アルコキシシラン変性ポリマーの具体例としては、低密度ポリエチレン系、高密度ポリエチレン系、エチレン/酢酸ビニル共重合系、ポリプロピレン系等が挙げられる。これらのシラン官能性成分(1-a)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0010】また、水酸基を含有する化合物および/または重合体（以下、これらをまとめて「水酸基官能性成分(1)」という。）としては、アルコール性水酸基および/またはフェノール性水酸基を1個以上有する化合物が挙げられる。このような水酸基官能性成分(1)の具体例としては、ヘキサノール、オクタノール等の1価アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール類；フェノール、キリレノール、ビスフェノールA等のフェノール類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 γ -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類やそれらの(共)重合体；両末端水酸基変性水素添加ポリブタジエン、両末端水酸基変性水素添加スチレン/ブタジエンブロック共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン/ビニルアルコール共重合体等の水酸基含有ポリマー類等が挙げられる。これらの水酸基官能性成分(1)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0011】また、アミノ基を含有する化合物および/または重合体（以下、これらをまとめて「アミノ基官能

性成分(1)」という。)の具体例としては、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン等のジアミン類；ナイロン-6、ナイロン-7、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6, 10等のポリアミド等が挙げられる。これらのうち、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、ナイロン-11、ナイロン-12が好ましく、さらに好ましくはヘキサメチレンジアミン、ナイロン-12である。これらのアミノ基官能性成分(1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0012】また、エポキシ基を含有する化合物および/または重合体(以下、これらをまとめて「エポキシ基官能性成分(1)」という。)の具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；グリシジル(メタ)アクリレートあるいはその線状(共)重合体あるいはグラフト共重合体(例えばグリシジル(メタ)アクリレートをグラフト共重合したポリスチレン等)；アリルグリシジルエーテルあるいはその(共)重合体；エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ基官能性成分(1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに、ゴム組成物(1)においては、シラン官能性成分(1-a)、水酸基官能性成分(1)、アミノ基官能性成分(1)およびエポキシ基官能性成分(1)の何れか2種以上を併用することもできる。

【0013】ゴム組成物(1)中の官能性成分(1)の配合量は、EPDM(1)100重量部に対して、1~30重量部、好ましくは1.5~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部である。ここで、官能性成分(1)の配合量が1重量部未満では、ゴム組成物(1)の加硫物と後述する樹脂組成物(1)との接合が界面剥離になる場合があり、好ましくなく、30重量部を越えると、加硫ゴムの物性が低下する場合があり、好ましくない。

【0014】また、ゴム組成物(1)には、充填剤、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、活性剤等を配合することができる。前記充填剤としては、好ましくはFEF、SRF、GPF級のグレードのカーボンブラックのほか、クレー、タルク、ウォラストナイト、湿式あるいは乾式シリカ等のケイ酸塩類；炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩類；酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン等の酸化金属類、それらのカップリング剤、脂肪酸等による表面処理フィラー等の白色充填剤が好ましく使用できる。カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成

分の合計量100重量部に対して、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは50~150重量部であり、また白色充填剤の配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。前記プロセスオイルとしては、具体的にはパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等が好ましい。プロセスオイルの配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下である。前記加硫剤の具体例としては、粉末イオウ、コロイドイオウ等が挙げられ、その配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。前記加硫促進剤の具体例としては、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤等が挙げられ、これらは1種以上を組み合わせ用いられる。加硫促進剤の配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、10重量部以下、好ましくは8重量部以下である。前記活性剤の具体例としては、亜鉛華、活性亜鉛華等が挙げられ、その配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、30重量部以下、好ましくは15重量部以下である。また、ゴム組成物(1)は、発泡剤を用いるスポンジ用ゴム組成物とすることもできる。前記発泡剤としては、公知の発泡剤が使用できるが、*p*, *p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニル・ヒドラジド)(以下、「OBSh」という。)が好ましく、商品名でネオセルボンN#1000(永和化成製)、セルマイクス(三協化成製)、Celogen OT(ユニロイヤルケミカル社製)等が好ましい。スポンジ用ゴム組成物における発泡剤の配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは2~7重量部である。また、ゴム組成物(1)には、組成物の流動性を改良する目的で、パラフィン類、流動パラフィン、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等の加工助剤を配合することが好ましい。前記加工助剤の具体例としては、ポリエチレンワックス、ポリエチレングリコール、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、サブ(ファクチス)、特殊配合加工助剤(エクストンK-1、サンエイドHP、ヨドブラストP、TE-80、アクチブラスト、アフラックス42、ストラクトールWB-212)等が挙げられ、これらは、1種以上を組み合わせ用いられる。加工助剤の配合量は、ゴム組成物(1)中の(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。また、ゴム組成物(1)には、酸化防止剤を配合することもできる。前記酸化防止

剤の具体例としては、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリーブチル・フェニル)プロピオネート、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジターシャリーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン等が挙げられる。酸化防止剤の配合量は、ゴム組成物(1)中の

(共)重合体成分の合計量100重量部に対して、通常、5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。さらに、ゴム組成物(1)には、そのほか、酸化カルシウム等の脱水剤、離型剤、着色剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤等の通常のゴム配合に用いられる配合剤を添加することもできる。

【0015】ゴム組成物(1)の調製は、特に制限されないが、例えば、EPDM(1)に、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤および脱水剤を除く官能性成分(1)、カーボンブラック、プロセスオイル、活性剤、加工助剤、離型剤等を、ロールミル、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー等の密閉型混練り機や、連続混練り機等を用いて混練りしたのち、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤、脱水剤等をロールミル、加圧型ニーダーにて混練りすることによって行うことができる。ゴム組成物(1)の調製後のムーニー粘度(ML1+4, 100℃)は、通常、30~80、好ましくは30~65に調整することが望ましい。次に、通常に加硫ゴムの製造に供される手法で、例えば、ゴム組成物(1)を金型内に入れて温度を高めることにより発泡・加硫を行うか、あるいは押出し機を用いて任意形状に成形したのち、加硫槽内で加熱して発泡・加硫を行うことにより、加硫物とする。

【0016】第1発明の(B-1)成分は、アルコキシシランを有する基を含有する化合物および/または重合体(以下、これらをまとめて「シラン官能性成分(1-b)」という。)を、熱可塑性ポリオレフィン樹脂(以下、「TPO(1)」という。)100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部配合した樹脂組成物(以下、「樹脂組成物(1)」という。)からなる。ここで、シラン官能性成分(1-b)の配合量が0.5重量部未満では、ゴム組成物(1)の加硫物と樹脂組成物(1)との接合が界面破壊となる場合があり好ましくなく、30重量部を超えると、TPO(1)自体の機械的強度が低下する場合があり好ましくない。シラン官能性成分(1-b)としては、前記シラン官能性成分(1-a)について例示した成分と同様のものが挙げられる。

【0017】また、TPO(1)としては、例えば、炭素数3以上の α -オレフィン为主体とする結晶質(共)重合体、エチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体等の1種以上や、これらの(共)重合体を有機パーオキサイド、架橋助剤等を用い、いわゆる動的架橋したものが挙げられるが、第1発明においては、TPO

(1)については特に限定されない。前記炭素数3以上の α -オレフィン为主体とする結晶質(共)重合体は、炭素数3以上の α -オレフィンの単独重合体、炭素数3以上の α -オレフィン同士の共重合体またはそれらの混合物であって、X線回折法により測定した結晶化度が、通常、40%以上、好ましくは50%以上のものである。ここで、TPOの共重成分としてエチレンを含んでいても差し支えないが、その量は、通常、40モル%以下、好ましくは20モル%以下である。共重合様式は、ブロック、ランダムいずれでもよい。炭素数3以上の α -オレフィン为主体とする結晶質(共)重合体としては、示差走査熱量測定法(DSC)による最大ピーク温度(T_m)が100℃以上の重合体为好ましく、このような重合体のうち、結晶化度が50%以上でかつ密度が0.89g/cm³以上であるエチレンの共重合量が20モル%以下のプロピレン(共)重合体がさらに好ましい。さらに、該結晶質(共)重合体のメルトフローレート(MFR(230℃, 2.16kg荷重))は、通常、0.1~100g/10分が好ましく、0.5~80g/10分がさらに好ましい。TPO(1)において、炭素数3以上の α -オレフィン为主体とする結晶質(共)重合体の割合は、5~70重量%为好ましく、さらに好ましくは10~50重量%である。

【0018】TPO(1)として使用されるエチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体において、 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等が挙げられ、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1である。また、非共役ジエンとしては、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンである。これらの非共役ジエンは、単独または2種以上を混合して使用することができる。このようなエチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体の具体例としては、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/ブテン-1/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン/ヘキセン-1共重合体、エチレン/ヘキセン-1/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン/オクテン-1共重合体、エチレン/オクテン-1/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体等が挙げられる。これらの(共)重合体としては、予めプロセスオイルで油展したものが好適に使用することができる。前記エチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体のエチレン

10

20

30

40

50

／ α -オレフィンのモル比は、好ましくは50/50～95/5、さらに好ましくは55/45～90/10であり、非共役ジエン含量は、ヨウ素価で、好ましくは0～30、さらに好ましくは10～25である。また、前記エチレン／ α -オレフィン（／非共役ジエン）共重合体のムーニー粘度（ML1+4, 100℃）は、好ましくは10～500、さらに好ましくは100～400である。

【0019】また、動的架橋されたTPO（1）に使用される有機パーオキサイドとしては、例えば1, 3-ビス（ t -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 2, 2'-ビス（ t -ブチルパーオキシ）- p -ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ビス（ t -ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 p -クロルベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。これらの有機パーオキサイドのうち、分解温度の高いものが好ましく、特に1, 3-ビス（ t -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサンが好ましい。TPO（1）には、予めプロセスオイル、架橋助剤、滑剤、老化防止剤等を配合することができる。また、TPO（1）の調製に際しては、プロピレンを単独重合したアタクチックポリプロピレン、プロピレン成分を50重量%以上含有するプロピレンとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等とのプロピレン系共重合体を、炭素数3

以上の α -オレフィンを主体とする結晶質（共）重合体、エチレン／ α -オレフィン（／非共役ジエン）共重合体等の100重量部に対して10～30重量部併用することもできる。なお、前記プロピレン系共重合体は、例えばUBETAC APAO（宇部レキセン社製）等として市販されている。

【0020】樹脂組成物（1）の調製は、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、エチレン／ α -オレフィン／非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイドを、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押出し機等を用い、160℃～250℃の温度で混練りすることによって得られたベース熱可塑性樹脂に、シラン官能性成分（1-b）を再度混練りすることによって行うことができる。また、ポリプロピレン、エチレン／ α -オレフィン／非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイド、シラン官能性成分（1-b）を、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押出し機等を用い、160℃以上の温度で混練りすることによって行うこともできる。

【0021】第1発明のゴムと樹脂との複合体は、樹脂

組成物（1）を、150～250℃の成形温度で、プレス成形、トランスファー成形、射出成形等の方法により成形して、ゴム組成物（1）の加硫物に対して接合あるいは積層することにより得られる。

【0022】第2発明

第2発明の（A-2）成分は、エチレン／ α -オレフィン／非共役ジエン共重合体（以下、「EPDM（2）」という。）100重量部に対し、アルコキシシランを有する基を含有する化合物および／または重合体（以下、これらをまとめて「シラン官能性成分（2-a）」という。）1～30重量部、好ましくは1.5～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部を配合したゴム組成物（以下、「ゴム組成物（2）」という。）の加硫物からなる。ここで、シラン官能性成分（2-a）の配合量が1重量部未満では、ゴム組成物（2）の加硫物と後述する樹脂組成物（2）との接合が界面剥離になる場合があり、好ましくなく、30重量部を越えると、加硫ゴムの物性が低下する場合があります、好ましくない。ゴム組成物（2）において、EPDM（2）およびシラン官能性成分（2-a）としては、それぞれ、例えば前記ゴム組成物（1）について例示したEPDM（1）およびシラン官能性成分（1-a）と同様の成分が使用される。また、EPDM（2）には、少割合の他のゴム、例えば前記ゴム組成物（1）について例示したものを1種以上ブレンドすることもできる。

【0023】ゴム組成物（2）には、前記ゴム組成物

（1）について例示した充填剤、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、活性剤や、発泡剤、加工助剤、酸化防止剤を添加することができ、さらに、酸化カルシウム等の脱水剤、離型剤、着色剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤等の通常のゴム配合に用いられる配合剤を添加することができる。これらの各種添加剤の配合量は、それぞれ前記ゴム組成物（1）の場合と同様である。

【0024】ゴム組成物（2）の調製は、特に制限されないが、例えば、EPDM（2）に、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤および脱水剤を除く官能性成分（2）、カーボンブラック、プロセスオイル、活性剤、加工助剤、離型剤等を、ロールミル、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー等の密閉型混練り機や、連続混練り機等を用いて混練りしたのち、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤、脱水剤等をロールミル、加圧型ニーダーにて混練りすることによって行うことができる。ゴム組成物（2）の調製後のムーニー粘度（ML1+4, 100℃）は、通常、30～80、好ましくは30～65に調整することが望ましい。次に、通常の加硫ゴムの製造に供される手法で、例えば、ゴム組成物（2）を金型内に入れて温度を高めることにより発泡・加硫を行うか、あるいは押出し機を用いて任意形状に成形したのち、加硫槽内で加熱して発泡・加硫を行うことにより、加硫物とする。

【0025】第2発明の(B-2)成分は、水酸基、アミノ基およびエポキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含有する化合物および／または重合体の群から選ばれる少なくとも1種(以下、これらをまとめて「官能性成分(2)」という。)を、熱可塑性ポリオレフィン樹脂(以下、「TPO(2)」という。)100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部配合した樹脂組成物(以下、「樹脂組成物(2)」という。)からなる。ここで、官能性成分(2)の配合量が0.5重量部未満では、ゴム組成物(2)の加硫物と樹脂組成物(2)との接合が界面破壊となる場合があり好ましくなく、30重量部を超えると、TPO(2)自体の機械的強度が低下する場合があり好ましくない。官能性成分(2)のうち、水酸基を含有する化合物および／または重合体(以下、これらをまとめて「水酸基官能性成分(2)」という。)としては、例えば前記ゴム組成物(1)について例示した水酸基官能性成分(1)が、アミノ基を含有する化合物および／または重合体(以下、これらをまとめて「アミノ基官能性成分(2)」という。)としては、例えば前記ゴム組成物(1)について例示したアミノ基官能性成分(1)が、エポキシ基を含有する化合物および／または重合体(以下、これらをまとめて「エポキシ基官能性成分(2)」という。)としては、例えば前記ゴム組成物(1)について例示したエポキシ基官能性成分(1)が使用される。

【0026】また、TPO(2)としては、前記樹脂組成物(1)について例示したTPO(1)と同様の成分が、場合により予めプロセスオイル、架橋助剤、滑剤、老化防止剤等を配合して使用される。TPO(2)の調製に際しては、プロピレンを単独重合したアタクチックポリプロピレン、プロピレン成分を50重量%以上含有するプロピレンとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等とのプロピレン系共重合体を、炭素数3以上の α -オレフィンを主体とする結晶質(共)重合体、エチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体等の100重量部に対して10~30重量部併用することもできる。なお、前記プロピレン系共重合体は、例えばUBETAC APAO(宇部レキセン社製)等として市販されている。

【0027】樹脂組成物(2)の調製は、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイドを、バンパリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押し出し機等を用い、160℃~250℃の温度で混練りすることによって得られたベース熱可塑性樹脂に、官能性成分(2)を再度混練りすることによって行うことができる。また、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイド、官能性成分(2)を、バンパリーミキサー、

インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押し出し機等を用い、160℃以上の温度で混練りすることによって行うこともできる。

【0028】第2発明のゴムと樹脂との複合体は、樹脂組成物(2)を、150~250℃の成形温度で、プレス成形、トランスファー成形、射出成形等の方法により成形して、ゴム組成物(2)の加硫物に対して接合あるいは積層することにより得られる。

【0029】第3発明の(A-3)成分は、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体(以下、「EPDM(3)」という。)100重量部に対し、アミノ基を含有する化合物および／または重合体(以下、「アミノ基官能性成分(3)」という。)を0.1~30重量部、好ましくは0.2~25重量部、さらに好ましくは0.5~20重量部を配合したゴム組成物(以下、「ゴム組成物(3)」という。)の加硫物からなる。ここで、アミノ基官能性成分(3)の配合量が0.1重量部未満では、ゴム組成物(3)の加硫物と後述する樹脂組成物(3)との接合が界面剥離になる場合があり、好ましくなく、30重量部を超えると、加硫ゴムの物性が低下する場合があり、好ましくない。ゴム組成物(3)において、EPDM(3)およびアミノ基官能性成分

(3)としては、それぞれ、例えば前記ゴム組成物

(1)について例示したEPDM(1)およびアミノ基官能性成分(1)と同様の成分が使用される。また、EPDM(3)には、少割合の他のゴム、例えば前記ゴム組成物(1)について例示したものを1種以上ブレンドすることもできる。

【0030】ゴム組成物(3)には、前記ゴム組成物(1)について例示した充填剤、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、活性剤や、発泡剤、加工助剤、酸化防止剤を添加することができ、さらに、酸化カルシウム等の脱水剤、離型剤、着色剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤等の通常のゴム配合に用いられる配合剤を添加することができる。これらの各種添加剤の配合量は、それぞれ前記ゴム組成物(1)の場合と同様である。

【0031】ゴム組成物(3)の調製は、特に制限されないが、例えば、EPDM(3)に、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤および脱水剤を除くアミノ基官能性成分

(3)、カーボンブラック、プロセスオイル、活性剤、加工助剤、離型剤等を、ロールミル、バンパリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー等の密閉型混練り機や、連続混練り機等を用いて混練りしたのち、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤、脱水剤等をロールミル、加圧型ニーダーにて混練りすることによって行うことができる。ゴム組成物(3)の調製後のムーニー粘度(ML1+4, 100℃)は、通常、30~80、好ましくは30~65に調整することが好ましい。次に、通常の加硫ゴムの製造に供される手法で、例えば、ゴム組成物(3)を金型内に入れて温度を高めることにより発泡・加硫を行う

か、あるいは押出し機を用いて任意形状に成形したのち、加硫槽内で加熱して発泡・加硫を行うことにより、加硫物とする。

【0032】第3発明の(B-3)成分は、カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体(以下、これらをまとめて「カルボキシル基官能性成分(3)」という。)を、熱可塑性ポリオレフィン樹脂(以下、「TPO(3)」という。)100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部配合した樹脂組成物(以下、「樹脂組成物

(3)」という。)からなる。ここで、カルボキシル基官能性成分(3)の配合量が0.5重量部未満では、ゴム組成物(3)の加硫物と樹脂組成物(3)との接合が界面破壊となる場合があり好ましくなく、30重量部を超えると、TPO(3)自体の機械的強度が低下する場合があり好ましくない。カルボキシル基官能性成分

(3)としては、例えばトリメチルアジピン酸、両末端カルボキシル変性水素添加ポリブタジエン、両末端カルボキシル変性ポリブタジエン、エチレン/アクリル酸共重合体等が挙げられ、ジカルボン酸無水物を分子中に有する化合物および/または重合体としては無水ピロメリット酸、無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合ゴム、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。これらのカルボキシル基官能性成分(3)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、TPO(3)としては、前記樹脂組成物(1)について例示したTPO(1)と同様の成分が、場合により予めプロセスオイル、架橋助剤、滑剤、老化防止剤等を配合して使用される。TPO(3)の調製に際しては、プロピレンを単独重合したアタクチックポリプロピレン、プロピレン成分を50重量%以上含有するプロピレンとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等とのプロピレン系共重合体を、炭素数3以上の α -オレフィンを主体とする結晶質(共)重合体、エチレン/ α -オレフィン

(/非共役ジエン)共重合体等の100重量部に対して10~30重量部併用することもできる。なお、前記プロピレン系共重合体は、例えばUBETAC APAO(宇部レキセン社製)等として市販されている。

【0033】樹脂組成物(3)の調製は、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイドを、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押出し機等を用い、160℃~250℃の温度で混練りすることによって得られたベース熱可塑性樹脂に、カルボキシル基官能性成分(3)を再度混練りすることによって行うことができる。また、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイド、カルボキシル基官能性成分

(3)を、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押出し機等を用い、160℃以上の温度で混練りすることによって行うこともできる。

【0034】第3発明のゴムと樹脂との複合体は、樹脂組成物(3)を、150~250℃の成形温度で、プレス成形、トランスファー成形、射出成形等の方法により成形して、ゴム組成物(3)の加硫物に対して接合あるいは積層することにより得られる。

【0035】第4発明の(A-4)成分は、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体(以下、「EPDM(4)」という。)100重量部に対し、カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物基を含有する化合物および/または重合体(以下、これらをまとめて「カルボキシル基官能性成分(4)」という。)を1~30重量部、好ましくは1.5~25重量部、さらに好ましくは25~20重量部を配合したゴム組成物(以下、「ゴム組成物(4)」という。)の加硫物からなる。ここで、カルボキシル基官能性成分(4)の配合量が1重量部未満では、ゴム組成物(4)の加硫物と後述する樹脂組成物(4)との接合が界面剥離になる場合があり、好ましくなく、30重量部を超えると、加硫ゴムの物性が低下する場合があり、好ましくない。ゴム組成物(4)において、EPDM(4)およびカルボキシル基官能性成分(4)としては、例えば前記ゴム組成物

(1)について例示したEPDM(1)と同様の成分が使用され、またカルボキシル基官能性成分(4)としては、例えば前記樹脂組成物(3)について例示したカルボキシル基官能性成分(3)と同様の成分が使用される。また、EPDM(4)には、少割合の他のゴム、例えば前記ゴム組成物(1)について例示したものを1種以上ブレンドすることもできる。

【0036】ゴム組成物(4)には、前記ゴム組成物(1)について例示した充填剤、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、活性剤や、発泡剤、加工助剤、酸化防止剤を添加することができ、さらに、酸化カルシウム等の脱水剤、離型剤、着色剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤等の通常のゴム配合に用いられる配合剤を添加することができる。これらの各種添加剤の配合量は、それぞれ前記ゴム組成物(1)の場合と同様である。

【0037】ゴム組成物(4)の調製は、特に制限されないが、例えば、EPDM(4)に、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤および脱水剤を除くカルボキシル基官能性成分(4)、カーボンブラック、プロセスオイル、活性剤、加工助剤、離型剤等を、ロールミル、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー等の密閉型混練り機や、連続混練り機等を用いて混練りしたのち、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤、脱水剤等をロールミル、加圧型ニーダーにて混練りすることによって行うことができる。ゴム組成物(4)の調製後のムーニー粘度(M

L1+4, 100℃)は、通常、30~80、好ましくは30

～65に調整することが好ましい。次に、通常の加硫ゴムの製造に供される手法で、例えば、ゴム組成物(4)を金型内に入れて温度を高めることにより発泡・加硫を行うか、あるいは押し出し機を用いて任意形状に成形したのち、加硫槽内で加熱して発泡・加硫を行うことにより、加硫物とする。

【0038】第4発明の(B-4)成分は、アミノ基を含有する化合物および/または重合体(以下、「アミノ基官能性成分(4)」という。)を、熱可塑性ポリオレフィン樹脂(以下、「TPO(4)」という。)100重量部に対して、0.5～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部を配合したゴム組成物(以下、「ゴム組成物(3)」という。)の加硫物からなる。ここで、アミノ基官能性成分(4)の配合量が0.5重量部未満では、ゴム組成物(4)の加硫物と樹脂組成物(4)との接合が界面破壊となる場合があり好ましくなく、30重量部を超えると、TPO(4)自体の機械的強度が低下する場合があります。アミノ基官能性成分(4)としては、例えば前記ゴム組成物(1)について例示したアミノ基官能性成分(1)と同様の成分が使用される。

【0039】また、TPO(4)としては、前記樹脂組成物(1)について例示したTPO(1)と同様の成分が、場合により予めプロセスオイル、架橋助剤、滑剤、老化防止剤等を配合して使用される。TPO(4)の調製に際しては、プロピレンを単独重合したアタクチックポリプロピレン、プロピレン成分を50重量%以上含有するプロピレンとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等とのプロピレン系共重合体を、炭素数3以上の α -オレフィン(共)重合体、エチレン/ α -オレフィン(非共役ジエン)共重合体等の100重量部に対して10～30重量部併用することもできる。なお、前記プロピレン系共重合体は、例えばUBETAC APAO(宇部レキセン社製)等として市販されている。

【0040】樹脂組成物(4)の調製は、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイドを、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押し出し機等を用い、160℃～250℃の温度で混練りすることによって得られたベース熱可塑性樹脂に、アミノ基官能性成分(4)を再度混練りすることによって行うことができる。また、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン共重合体、有機パーオキサイド、アミノ基官能性成分(4)を、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダー、2軸押し出し機等を用い、160℃以上の温度で混練りすることによって行うこともできる。

【0041】第4発明のゴムと樹脂との複合体は、樹脂組成物(4)を、150～250℃の成形温度で、プレ

ス成形、トランスファー成形、射出成形等の方法により成形して、ゴム組成物(4)の加硫物に対して接合あるいは積層することにより得られる。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および実施例中の部および%は、特に断らない限り、重量基準である。実施例および比較例における物性の評価方法は、以下の測定法によった。

ムーニー粘度

配合処方に従って得られた配合ゴムについて、未加硫ゴムのムーニー粘度(ML1+4, 100℃)を、JIS K6300に従って測定した。ローターはL形を用いた。

ムーニースコーチ試験

配合処方に従って得られた配合ゴムについて、未加硫ゴムのムーニースコーチを、JIS K6300に従って測定した。ローターはL形を用い、試験温度を125℃とした。

引張試験

配合処方に従って得られた配合ゴムを、170℃で10分間加硫した加硫ゴムについて、JIS K6301に従って測定した。

圧縮永久歪

配合処方に従って得られた配合ゴムを、170℃で15分間加硫した加硫ゴムについて、JIS K6301に従って測定した。

加硫ゴム/樹脂組成物接着試験

1) 加硫ゴムの製造

1. 7LBR型バンバリーミキサー(神戸製鋼社製)を50℃に温度設定したのち、表-1に示す配合処方から加硫剤、加硫促進剤および脱水剤を除いた成分を投入し、70rpmで3分間混練りした。得られたゴム組成物に、6インチロールを用いて、加硫剤、加硫促進剤および脱水剤を添加し、EPDM組成物を得た。次いで、170℃の加硫プレスにて10分間加硫して、15mm×15mm×2mmの加硫シートを作製した。また、圧縮永久歪用試験片は、15分間加硫した。

2) 樹脂組成物の調製

150℃に予熱した加圧型ニーダー(森山製作所社製:容量10リットル)に、表-2に示す配合処方からダイアナプロセスPW90とパーヘキシン25B-40を除く成分投入し、MR02Rが溶融し、かつ配合成分が均一に分散するまで、40rpmで10分間混練りした。得られた組成物を10インチロールでシート状とし、角切りベレタイザーで角ベレット状にした。得られた角ベレット状組成物に、ダイアナプロセスPW90とパーヘキシン25B-40を加え、ヘンシェルミキサーにて30秒間混合したのち、2軸押し出し機(池貝社製PCM-45、L/D=33.5、同方向完全噛み合い型

10

20

30

40

50

スクリュー)を用い、230°Cにおいて滞留時間が2分になるように動的に熱処理しながら押出して、樹脂ペレットを得た。その後、前記樹脂ペレットと表-3~表-10に示す成分を、150°Cに予熱したニーダーで10分間混練りしたのち、80°Cのロールに1回通して、シート状の樹脂組成物を得た。

3) 加硫ゴムと樹脂組成物の接着試験片の作製

前記1)で得た加硫シートを打ち抜き刃で接着直前に切断して、新たな断面を形成したのち、この加硫シートと前記2)で得た樹脂組成物を、前記2)で得た樹脂組成物が巾10mmで中心となるように、縦120mm×横100mm×厚さ2mmの金型に入れ、50kg/cm²の圧力にて150°Cにて5分間加熱して、樹脂組成物を該切断シートに熱融着させたのち、室温まで水冷して、ゴム/樹脂複合体を得た。

4) 加硫ゴムと樹脂組成物の接着強度試験

試験片: JIS 2号ダンベル(加硫ゴムと樹脂組成物の接着界面がダンベルの中央部にくるように打ち抜いた。)

*

表-1 加硫ゴムの配合処方

成分	部	メーカー	備考
EPDM	100	日本合成ゴム	(※1)
シースト116	145	東海カーボン	補強剤
ダイアナプロセスPW380	85	出光興産	軟化剤
活性亜鉛華	5	堺化学工業	活性剤
ステアリン酸	1	花王	活性剤・離型剤
ストラクトールWB312	2	シル・アンド・ザイラハー社 (Schill&Seilacher)	加工助剤
ヒタノール1501	1	日立化成工業	加工助剤 (タッキファイヤー)
PEG4000	1	三洋化成工業	活性剤
添加剤			
ベスタPP	10	井上石灰工業	脱水剤
サンセラーM	1	三新化学工業	加硫促進剤MBT
サンセラーPX	1	三新化学工業	加硫促進剤ZnBPDC
サンセラーTBT	0.5	三新化学工業	加硫促進剤TBT
サンセラーD	0.5	三新化学工業	加硫促進剤DPCD
粉末硫黄	2	鶴見化学工業	加硫剤

(※1) エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体;
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C) = 86, エチレン/プロピレンモル比 = 66/34, ヨウ素価 = 20。

【0045】

【表2】

* 引張速度: 50mm/分

試験温度: 25°C

【0043】

【実施例】

実施例1~18および比較例1~23

各実施例の評価結果を、表-3(実施例1~4)、表-6(実施例5~7)、表-7(実施例8~10)、表-9(実施例11~14)および表-11(実施例15~18)に示し、各比較例の評価結果を、表-4(比較例1~4)、表-5(比較例5~7)、表-8(比較例8~13)、表-10(比較例14~17)および表-12(比較例18~23)に示す。表-3~表-12から明らかなように、本発明のゴムと樹脂との複合体はいずれも、加硫ゴムと樹脂組成物との接着力が高く、接着試験での破壊状態が材料破壊となっており、しかもゴム本来の良好な加硫ゴム物性を保持している。

【0044】

【表1】

表-2 樹脂組成物の配合処方

成 分	部	メーカー	備 考
EP98A	75	日本合成ゴム	(※2)
MR02R	25	三菱化学	ポリプロピレン
ダイアナプロセスPW90	0.5	出光興産	プロセスオイル
パーヘキシシ25B-40	0.3	日本油脂	有機パーオキサイド
バルノックPM	0.5	大内新興化学工業	架橋助剤

(※2)エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体;
 ムーニー粘度(ML1+4, 100°C) = 300, エチレン/プロピレンモル比=78/22, ヨウ素価=15,
 パラフィン系オイルを75PHR 含有。

【0046】

【表3】

表-3

	実施例			
	1	2	3	4
ゴム組成物への配合成分	ポリテルH	シラン官能成分 Si69	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 TSL8370
配合成分の部	5	3	20	3
樹脂組成物への配合成分	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	10	10	10	10
配合ゴムの物性				
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	54.0	54.5	43.5	59.5
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)				
・Vm	46.0	44.0	33.0	48.5
・t5 (分)	4.1	5.0	6.0	4.4
加硫ゴムの物性				
引張試験				
・破断時強度(MPa)	12.2	9.8	10.4	10.9
・破断時伸び(%)	300	320	340	290
・硬度(JIS-A)	73	73	78	76
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間)(%)	22	32	33	24
複合体の物性				
接着強度試験				
・破壊状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
・接着強度(MPa)	4.0	4.0	3.8	4.3

(備考) ポリテルH : 両末端水酸基変性ポリブタジエン(三菱化学製)
 Si69 : シランカップリング剤(テグサ製)
 リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン(三菱化学製)
 TSL8370 : シランカップリング剤(東芝シリコン製)

【0047】

【表4】

表-4

	比較例			
	1	2	3	4
ゴム組成物への配合成分	—	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 TSL8370	シラン官能成分 Si69
配合成分の部	—	40	0.3	0.5
樹脂組成物への配合成分	—	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	—	10	10	10
配合ゴムの物性				
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	61.5	34.5	61.0	59.5
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C) ・ Vm	50.0	23.0	49.5	49.0
・ t 5 (分)	4.3	7.5	4.4	4.5
加硫ゴムの物性				
引張試験				
・ 破断時強度(MPa)	11.3	8.9	10.9	11.0
・ 破断時伸び (%)	250	400	300	290
・ 硬度 (JIS-A)	76	80	76	75
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間) (%)	22	41	22	25
複合体の物性				
接着強度試験				
・ 破壊状態	界面剥離	材料破壊	界面剥離	界面剥離
・ 接着強度(MPa)	3.6	2.5	3.8	3.9

(備考) ポリテールH : 両末端水酸基変性ポリブタジエン (三菱化学製)
 Si69 : シランカップリング剤 (テグサ製)
 リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン (三菱化学製)
 TSL8370 : シランカップリング剤 (東芝シリコン製)

表-5

	比較例		
	5	6	7
ゴム組成物への配合成分	水基官能成分 ポリテルH	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 TSL8370
配合成分の部	0.5	20	0.3
樹脂組成物への配合成分	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T	シラン官能成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	0.2	0.2	10
配合ゴムの物性		実施例3 に同じ	比較例3 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	58.0		
ムーネースコーチ試験 (ML, 125°C)	48.5		
・Vm	4.5		
・t5 (分)			
加硫ゴムの物性		実施例3 に同じ	比較例3 に同じ
引張試験			
・破断時強度(MPa)	11.5		
・破断時伸び(%)	270		
・硬度(JIS-A)	75		
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間)(%)	22		
複合体の物性			
接着強度試験			
・破壊状態	界面剥離	界面剥離	材料破壊
・接着強度(MPa)	3.7	3.5	1.3

(備考) ポリテルH : 両末端水酸基変性ポリブタジエン (三菱化学製)
 Si68 : シランカップリング剤 (テグサ製)
 リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン (三菱化学製)
 TSL8370 : シランカップリング剤 (東芝シリコン製)

表-6

	実 施 例		
	5	6	7
ゴム組成物への配合成分	シラン官能基成分 TSL8370	シラン官能基成分 Si69	シラン官能基成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	3	3	20
樹脂組成物への配合成分	有機官能基成分 ポリテルH	有機官能基成分 ポリテルH	有機官能基成分 ポリテルH
配合成分の部	10	10	10
配合ゴムの物性 ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C) ムーネースコーチ試験 (ML, 125°C) ・ Vm ・ t 5 (分)	実施例4 に同じ	実施例2 に同じ	実施例3 に同じ
加硫ゴムの物性 引張試験 (170 °C× 分加硫) ・ 破断時強度(MPa) ・ 破断時伸び (%) ・ 硬度 (JIS-A) 圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間) (%)	実施例4 に同じ	実施例2 に同じ	実施例3 に同じ
複合体の物性 接着強度試験 ・ 破壊状態 ・ 接着強度(MPa)	材料破壊 3.6	材料破壊 3.2	材料破壊 3.1

(備考) ポリテルH : 両末端水酸基変性ポリブタジエン (三菱化学製)
Si69 : シランカップリング剤 (テグサ製)
リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン (三菱化学製)
TSL8370 : シランカップリング剤 (東芝シリコン製)

【0050】

【表7】

表-7

	実 施 例		
	8	9	10
ゴム組成物への配合成分	シラン官能性成分 TSL8370	シラン官能性成分 Si69	シラン官能性成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	3	3	20
樹脂組成物への配合成分	エポキシ官能性成分 モディパー-A 4100	エポキシ官能性成分 モディパー-A 4100	エポキシ官能性成分 モディパー-A 4100
配合成分の部	10	10	10
配合ゴムの物性 ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃) ムーニースコーチ試験 (ML, 125℃) ・ V _m ・ t 5 (分)	実施例 4 に同じ	実施例 2 に同じ	実施例 3 に同じ
加硫ゴムの物性 引張試験 ・ 破断時強度 (MPa) ・ 破断時伸び (%) ・ 硬度 (JIS-A) 圧縮永久歪 (25%変形, 70℃×22時間) (%)	実施例 4 に同じ	実施例 2 に同じ	実施例 3 に同じ
複合体の物性 接着強度試験 ・ 破壊状態 ・ 接着強度 (MPa)	材料破壊 3.5	材料破壊 3.5	材料破壊 4.0

(備考) Si69 : シランカップリング剤 (テグサ製)
 リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン (三菱化学製)
 TSL8370 : シランカップリング剤 (東芝シリコン製)
 モディパー-A4100 : エチルグリシジルメタクリレートのパリスチレン
 へのグラフト共重合体 (日本油脂製)

表-8

	比較例					
	8	9	10	11	12	13
ゴム組成物への配合成分	シラン官能性成分 Si69	シラン官能性成分 Si69	シラン官能性成分 リンクロンCH 750T	シラン官能性成分 TSL8370	シラン官能性成分 Si69	シラン官能性成分 リンクロンCH 750T
配合成分の部	0.5	3	20	3	3	20
樹脂組成物への配合成分	水溶性官能性成分 ポリテルH	シラン官能性成分 リンクロンCH 750T	水溶性官能性成分 ポリテルH	エポキシ官能性成分 モディパー-A 4100	エポキシ官能性成分 モディパー-A 4100	水溶性官能性成分 ポリテルH
配合成分の部	10	0.2	0.2	0.3	40	35
配合ゴムの物性		実施例2 に同じ	実施例3 に同じ	実施例4 に同じ	実施例2 に同じ	実施例3 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	59.5					
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)	49.0					
・Vm	4.5					
・t5 (分)						
加硫ゴムの物性		実施例2 に同じ	実施例3 に同じ	実施例4 に同じ	実施例2 に同じ	実施例3 に同じ
引張試験						
・破断時強度(MPa)	11.0					
・破断時伸び(%)	290					
・硬度(JIS-A)	75					
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間)(%)	25					
複合体の物性						
接着強度試験						
・破壊状態	界面剥離	界面剥離	界面剥離	界面剥離	材料破壊	材料破壊
・接着強度(MPa)	4.0	4.1	4.0	4.1	1.2	1.5

(備考) ポリテルH : 両末端水酸基変性ポリブタジエン (三菱化学製)
 Si69 : シランカップリング剤 (テグサ製)
 リンクロンCH750T : トリアルコキシシラン含有ポリエチレン (三菱化学製)
 TSL8370 : シランカップリング剤 (東芝シリコン製)

【0052】

【表9】

表-9

	実施例			
	1 1	1 2	1 3	1 4
ゴム組成物への配合成分	アミノ基官能性成分	アミノ基官能性成分	アミノ基官能性成分	アミノ基官能性成分
配合成分の部	V-1 0.5	ナイロン12 20	V-1 0.5	ナイロン12 20
樹脂組成物への配合成分	カルボキシル基官能性成分	カルボキシル基官能性成分	カルボキシル基官能性成分	カルボキシル基官能性成分
配合成分の部	T7711SP 20	ポリテールHAC 3	ポリテールHAC 3	T7711SP 20
配合ゴムの物性			実施例11 に同じ	実施例12 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	60.0	95.0		
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)				
・ V _m	54.0	87.0		
・ t ₅ (分)	4.0	5.5		
加硫ゴムの物性			実施例11 に同じ	実施例12 に同じ
引張試験				
・ 破断時強度(MPa)	10.0	9.0		
・ 破断時伸び (%)	190	150		
・ 硬度 (JIS-A)	75	89		
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間) (%)	24	35		
複合体の物性				
接着強度試験				
・ 破壊状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
・ 接着強度(MPa)	3.7	3.7	3.1	3.3

(備考) V-1 : ヘキサメチレンジアミン (ダイキン工業製)
 ナロン12 : (ダイセル・ヒュルス社製)
 T7711SP : 無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合体
 (日本合成ゴム製)
 ポリテールHAC : 両末端カルボキシル基変性水素添加ポリブタジエン
 (三菱化学製)

表-10

	比較例			
	14	15	16	17
ゴム組成物への配合成分	アミノ基官能性成分 ナイロン12 0.05	アミノ基官能性成分 V-1 0.5	アミノ基官能性成分 ナイロン12 20	アミノ基官能性成分 ナイロン12 20
樹脂組成物への配合成分	カルボキシル基官能性成分 T7711SP 10	カルボキシル基官能性成分 ポリテールHAC 0.2	カルボキシル基官能性成分 ポリテールHAC 35	カルボキシル基官能性成分 T7711SP 40
配合ゴムの物性		実施例11 に同じ	実施例12 に同じ	実施例12 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	58.0			
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)	51.0			
・Vm				
・t5(分)	4.4			
加硫ゴムの物性		実施例11 に同じ	実施例12 に同じ	実施例12 に同じ
引張試験				
・破断時強度(MPa)	10.3			
・破断時伸び(%)	200			
・硬度(JIS-A)	77			
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間)(%)	22			
複合体の物性				
接着強度試験				
・破壊状態	界面剝離	界面剝離	材料破壊	材料破壊
・接着強度(MPa)	3.6	4.0	1.0	1.0

(備考) V-1 : ヘキサメチレンジアミン(ダイキン工業製)
 ナイロン12 : (ダイセル・ヒュルス社製)
 T7711SP : 無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合体
 (日本合成ゴム製)
 ポリテールHAC : 両末端カルボキシル基変性水素添加ポリブタジエン
 (三菱化学製)

表-11

	実 施 例			
	1 5	1 6	1 7	1 8
ゴム組成物への配合成分	カルボキシル基 官能性成分 ポリテールHAC	カルボキシル基 官能性成分 T7711SP	カルボキシル基 官能性成分 ポリテールHAC	カルボキシル基 官能性成分 T7711SP
配合成分の部	5	20	5	20
樹脂組成物への配合成分	アミノ基官能性 成分	アミノ基官能性 成分	アミノ基官能性 成分	アミノ基官能性 成分
配合成分の部	V-1 3	V-1 3	ナイロン12 10	ナイロン12 10
配合ゴムの物性			実施例15 に同じ	実施例16 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	57.5	66.1		
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)				
・ V _m	49.0	55.7		
・ t ₅ (分)	4.9	4.9		
加硫ゴムの物性			実施例15 に同じ	実施例16 に同じ
引張試験				
・ 破断時強度(MPa)	10.0	10.8		
・ 破断時伸び (%)	180	280		
・ 硬度 (JIS-A)	76	73		
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間) (%)	22	19		
複合体の物性				
接着強度試験				
・ 破壊状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
・ 接着強度(MPa)	4.7	4.1	3.2	3.1

(備考) V-1 : ヘキサメチレンジアミン (ダイキン工業製)
 ナイロン12 : (ダイセル・ヒュルス社製)
 T7711SP : 無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合体
 (日本合成ゴム製)
 ポリテールHAC : 両末端カルボキシル基変性水素添加ポリブタジエン
 (三菱化学製)

表-12

	比較例					
	18	19	20	21	22	23
ゴム組成物への配合成分	カルボキシル基 官能性成分 T7711SP 40	カルボキシル基 官能性成分 ポリテルHAC 0.3	カルボキシル基 官能性成分 ポリテルHAC 5.0	カルボキシル基 官能性成分 ポリテルHAC 5.0	カルボキシル基 官能性成分 T7711SP 20	カルボキシル基 官能性成分 T7711SP 20
樹脂組成物への配合成分	アミノ基官能性 成分 V-1 3	アミノ基官能性 成分 V-1 3	アミノ基官能性 成分 ナイロン12 0.2	アミノ基官能性 成分 V-1 0.2	アミノ基官能性 成分 ナイロン12 40	アミノ基官能性 成分 V-1 35
配合ゴムの物性			実施例15 に同じ	実施例15 に同じ	実施例16 に同じ	実施例16 に同じ
ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	70.5	58.5				
ムーニースコーチ試験 (ML, 125°C)	59.5	50.0				
・Vm						
・t5 (分)	5.3	4.4				
加硫ゴムの物性			実施例15 に同じ	実施例15 に同じ	実施例16 に同じ	実施例16 に同じ
引張試験						
・破断時強度(MPa)	11.0	10.3				
・破断時伸び(%)	310	200				
・硬度(JIS-A)	73	77				
圧縮永久歪(25%変形, 70°C×22時間)(%)	40	21				
複合体の物性						
接着強度試験						
・破壊状態	材料破壊	界面剥離	界面剥離	界面剥離	材料破壊	材料破壊
・接着強度(MPa)	3.4	3.8	4.1	4.0	1.3	1.2

(備考) V-1 : ヘキサメチレンジアミン (ダイキン工業製)

ナイロン12 : (ダイセル・ヒュルス社製)

T7711SP : 無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合体 (日本合成ゴム製)

ポリテルHAC : 両末端カルボキシル基変性水素添加ポリブタジエン (三菱化学製)

【0056】

【発明の効果】本発明によると、加硫ゴムと樹脂組成物との接着力が高く、優れたゴムと樹脂との複合体を得ることができる。したがって、本発明のゴムと樹脂との複*

* 合体は、グラスランチャンネル、スポンジーソリッドメタル複合体、ドアシールスポンジ、トランクリッド等各種のウェザーストリップ類や、土木・建築用シール材等の複合体に極めて好適に使用することができる。